

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-292999

(43)Date of publication of application : 26.10.1999

(51)Int.Cl.

C08J 5/18

C08K 3/00

C08L 71/10

(21)Application number : 10-104304

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 15.04.1998

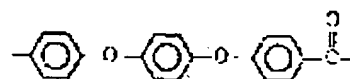
(72)Inventor : SUZUKI KENICHI
IMON SHUHEI
KIYOMIYA TATSUYA

(54) POLYARYL ETHER KETONE FILM AND ITS PRODUCTION

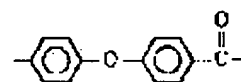
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject film exhibiting stable surface resistivity in a semiconductive range owing to the small fluctuation of the surface resistivity and useful for a charged roll for electrophotography, or the like, by uniformly dispersing a specific amount of an electrically conductive filler in a polyaryl ether ketone and molding the product.

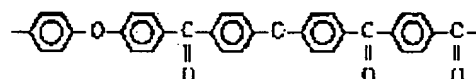
SOLUTION: The objective polyaryl ether ketone film having a surface resistivity of 10-13 (logΩ/cm²) and a standard deviation of the surface resistivity of 0.05-0.2 is composed of (A) 100 pts.wt. of a polyaryl ether ketone (e.g. a polymer containing the recurring units of formula I, formula II or formula III and having an average particle diameter of 0.1-3 mm) and (B) 3-70 pts.wt. of an electrically conductive filler (e.g. carbon black). The film can be produced e.g. by mixing the component A and the component B at a prescribed ratio, kneading and melting the obtained resin composition at 350-420° C and molding it in the form of a film.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-292999

(43)公開日 平成11年(1999)10月26日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 J 5/18

C E Z

C 0 8 J 5/18

C E Z

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

C 0 8 L 71/10

C 0 8 L 71/10

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-104304

(22)出願日 平成10年(1998)4月15日

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 鈴木 健一

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井化学株式会社内

(72)発明者 井門 修平

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井化学株式会社内

(72)発明者 清宮 達也

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地

三井化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 最上 正太郎

(54)【発明の名称】 ポリアリールエーテルケトンフィルム及びその製造方法

(57)【要約】

【解決手段】 ポリアリールエーテルケトン100重量部に対し、導電性充填剤3～70重量部を含み、表面抵抗率が10～13 (log Ω/□)であり、且つ該表面抵抗率の標準偏差が0.05～0.2であることを特徴とするポリアリールエーテルケトンフィルム。

【効果】 本発明のポリアリールエーテルケトンフィルムは、表面状態が良好で、表面抵抗率のバラツキが小さく、半導電領域の安定した表面抵抗率を有する半導電性フィルムに適し、電子写真複写機、レーザープリンタ、ファクシミリ、これらの複合機器等の電子写真方式を利用した画像形成装置における帯電ロール、転写ベルト、トナー担時ロールとして好適に使用し得る。

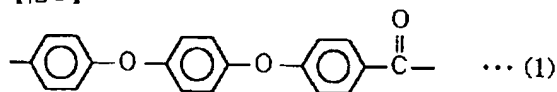
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアリールエーテルケトン 100 重量部に対し、導電性充填剤 3～70 重量部を含み、表面抵抗率が 10～13 (10 g Ω/□) であり、且つ該表面抵抗率の標準偏差が 0.05～0.2 であることを特徴とするポリアリールエーテルケトンフィルム。

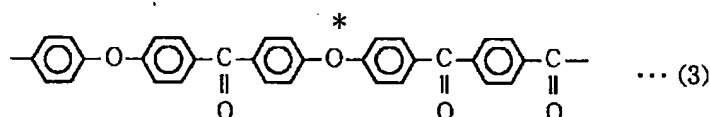
【請求項 2】 ポリアリールエーテルケトンが、式

(1) 【化 1】、

【化 1】



10



... (3)

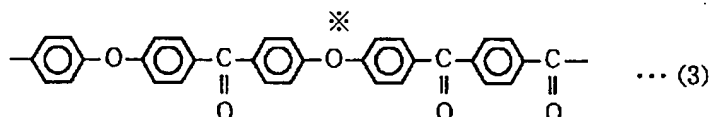
で表される少なくとも 1 種の繰り返し構造単位を有することを特徴とする請求項 1 記載のポリアリールエーテルケトンフィルム。

【請求項 3】 平均粒子径が 0.1～3 mm であるポリアリールエーテルケトン 100 重量部に対し、導電性充填剤 3～70 重量部を混合した樹脂組成物を 350～420℃において混練、熔融してフィルム成形するポリアリールエーテルケトンフィルムの製造方法。

【請求項 4】 ポリアリールエーテルケトンが、式

(1) 【化 4】、

【化 4】



... (3)

で表される少なくとも 1 種の繰り返し構造単位を有することを特徴とする請求項 3 記載のポリアリールエーテルケトンフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

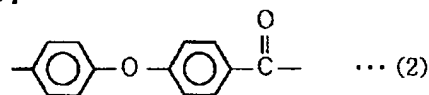
【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアリールエーテルケトンフィルム及びその製造方法に関する。詳しくは導電性充填剤を含むポリアリールエーテルケトンフィルム及びその製造方法であって、表面状態が良好で、表面抵抗率のバラツキが小さく、均一な帯電性能を有し、半導電性フィルムとして適するポリアリールエーテルケトンフィルム及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真複写機、レーザープリンタ、ファクシミリ等の複合機器等の電子写真方式を利用した画像形成装置における機能部分には、帯電ロール、転写ベルト、トナー担持ロールのように、カーボンブラック、黒鉛、金属粉末、金属酸化物粉末等の導電性充填剤を樹脂中に分散させた 10～13 (10 g Ω/□) 程度の表面抵抗率を有するフィルムが用いられてきた。ところ

* 式 (2) 【化 2】、

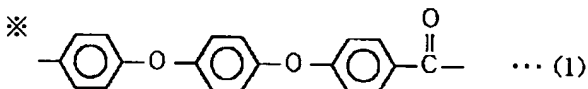
【化 2】



... (2)

及び式 (3) 【化 3】

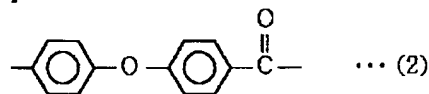
【化 3】



... (1)

20 式 (2) 【化 5】、

【化 5】



... (2)

及び式 (3) 【化 6】

【化 6】

が、樹脂中に、カーボンブラック、黒鉛、金属粉末、金属酸化物粉末等の導電性充填剤を分散させて、10～13 (10 g Ω/□) 程度の半導電領域の安定した表面抵抗率を有する半導電性フィルムは、その表面抵抗率が極めて不均一であり、そのバラツキは多くの場合、数桁に上るものがあり、そのような場合には実用上問題があった。

【0003】また、樹脂としてポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルサルホンなどがよく使用されている。例えば、特開平 7-161224 号公報には、ジカルボン酸成分がテレフタル酸、ジオール成分がエチレングリコールを主体とするものであり、共重合成分の総量が 20 モル%以上の非晶性共重合ポリエステルに、導電性カーボンブラックを 10～20 重量%含有した組成物からなる接触式帯電電極用導電性シートが開示されている。この公報には、非晶性共重合ポリエステルは、通常の結晶性ポリエステル系樹脂に比較して導電性カーボンブラックを分散させたときに電気抵抗値のバラツキが小さくなることが認められたと開示してある。しかし、該導電性シートは、非

晶性樹脂を用いているため吸湿性が高く、温度・湿度等の環境変動や経時的な劣化等の理由により表面抵抗率が大きく変動し易い等の問題点がある。

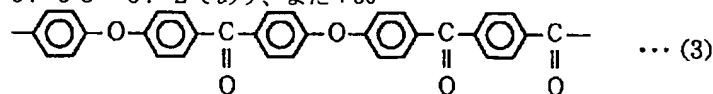
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、表面状態が良好で、表面抵抗率のバラツキが小さく、半導電性フィルムとして適するポリアリアルエーテルケトンフィルム及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意検討した結果、特定の範囲内の平均粒子径である、機械強度、耐熱性、耐薬品性、耐吸湿性に優れたポリアリアルエーテルケトンに特定量の導電性充填剤を均一に分散させ、特定の成形条件下で成形して得られたフィルムが、表面状態が良好で、表面抵抗率のバラツキが小さく、半導電性フィルムとして適することを見出し、本発明に到った。すなわち、本発明は、ポリアリアルエーテルケトンの平均粒子径が0.1～3mmのパウダーあるいは粉砕状パウダー100重量部に対し、導電性充填剤3～70重量部を混合機を用いて混合し、得られた樹脂組成物を二軸混練押出機を用いてペレット化し、更にそのペレットを押出成形機を用いて、350～420℃で混練、溶融し、濾過しながらダイから押出し、冷却ロールで冷却してフィルムに賦形することを特徴とするポリアリアルエーテルケトンフィルム及びその製造方法である。

【0006】本発明により得られるポリアリアルエーテルケトンフィルムは、特定量の導電性充填剤を含み、表面抵抗率が10～13 (log Ω/□) の半導電領域に存在し、その標準偏差が0.05～0.2であり、また*30



で表される少なくとも一種の繰り返し構造単位を有するポリアリアルエーテルケトンである。

【0011】上記式(1)で表される繰り返し構造単位を有するポリアリアルエーテルケトンとしては、ポリエーテルエーテルケトン(以下、PEEKという)が挙げられる。その市販品として、例えば、英国ICI社製の商品名「ビクトレックス-PEEK」等がある。上記式(2)で表される繰り返し構造単位を有するものとしては、ポリエーテルケトン(以下、PEKという)が挙げられる。その市販品として、例えば、英国ICI社製の商品名「ビクトレックス-PEK」等がある。また、上記式(3)で表される繰り返し構造単位を有するものとしては、ポリエーテルケトンエーテルケトン(以下、PEKEKKという)が挙げられる。その市販品として、例えば、独国BASF社製の商品名「Ultrapak」等が例示できる。これらは、単独で使用してもよいし、また、2種以上を混合して使用してもよい。

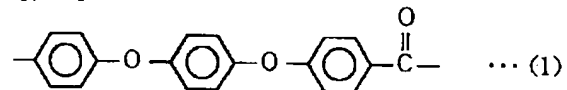
* 表面の平滑性に優れている。従って、電子写真複写機、レーザープリンタ、ファクシミリ、これらの複合機器等の電子写真方式を利用した画像形成装置の帯電ロール、転写ベルト、トナー担時ロールのように10～13 (log Ω/□) 程度の安定した表面抵抗率を有する材料として用いるフィルムとして極めて有用である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、特定の範囲内の平均粒子径であるパウダー状のポリアリアルエーテルケトンに特定量の導電性充填剤を添加、混合し、得られた樹脂組成物をペレット化し、それを押出成形機を用いて、特定の条件下で成形するポリアリアルエーテルケトンフィルム及びその製造方法である。以下、本発明について詳細に説明する。本発明で使用するポリアリアルエーテルケトンとして、式(1)〔化7〕、

【0008】

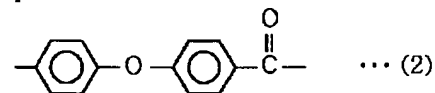
【化7】



式(2)〔化8〕、

【0009】

【化8】



及び式(3)〔化9〕

【0010】

【化9】

【0012】本発明で用いるポリアリアルエーテルケトンの平均粒子径は0.1～3mmであり、好ましくは0.5mm～2mmである。平均粒子径が3mmを越える場合、導電性充填剤が樹脂中に十分に分散しないため、表面抵抗率がフィルム面内において極めて不均一となり、そのバラツキは多くの場合数桁に上り、高品質、高性能を要求される画像形成装置の転写ベルト等に対しては、極めて不満なものとなる。また、0.1mm未満の場合、ヘンシェルミキサー、ユニバーサルミキサー、リボンブレンダー等に原料を供給する際に、周囲に飛散し所望の表面抵抗率が得られず、生産収率を低下させる。

【0013】本発明で用いる導電性充填剤は、導電性を示すものであれば特に制限はないが、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化銀、チタン酸カリウム等の微粉末を例示でき、これらの混合物でも良く、好ましくはカーボンブラックが良い。導電性充填剤の粒径は

特に制限はないが、コンタミした異物や押出機内で長時間滞留し高分子量化した、いわゆるゲル状物の除去、さらに導電性充填剤の分散性向上、あるいは導電性充填剤の凝集によるフィルムの外観不良等の発生を防止することを目的とし、押出成形機のシリンダー先端とTダイ等との間に設置された、円筒状あるいはディスク状のフィルターの濾過径（目開き）より小さいことが好ましい。導電性充填剤の形状としては、特に制限がなく、粉末状、粒状、針状、楕円状でも良い。また、発明の効果を著しく損なわない限り、添加剤、滑剤、分散剤、可塑

剤、流れ性改良剤等を添加しても構わない。
【0014】導電性充填剤の含有量は、ポリアリールエーテルケトン100重量部に対し、3～70重量部、好ましくは10～40重量部である。3重量部未満では、十分な半導電性を示さなかったり帯電量にバラツキが生じ、画像形成装置におけるトナーを静電的に担持するベルトに使用した場合、画像不良を引き起こし、好ましくない。また、70重量部を越えると導電性が高すぎて帯電量が少なくなるとともに成形性に問題が生じる。

【0015】次に、本発明のポリアリールエーテルケトンと導電性充填剤のからなるフィルムを得るための方法について説明する。上記ポリアリールエーテルケトンと導電性充填剤とをヘンシェルミキサー、ユニバーサルミキサー、リボンブレンダー等の混合機を用いて混合し、得られた樹脂組成物を二軸混練押出機等を用いてペレット化し、更にそのペレットを熔融押出成形機等を用いて混練、熔融してTダイ等から押出した後、冷却ロール等を用いて冷却してフィルム状に賦形する方法等が例示される。

【0016】ペレット化する温度に特に制限はないが、通常、330～400℃である。フィルム製膜時の押出成形機の温度は350～420℃であることが好ましい。押出成形機の温度がこの範囲より低い場合、樹脂の熔融粘度が高すぎるためフィルターやTダイ等の流路が狭い箇所での圧力が異常に上昇し、押出機のモーターが過負荷となり押出成形が不能となることがある。また、この範囲より温度が高い場合、樹脂のゲル化が起こり、さらに温度が高いと樹脂の分解が起こり、フィルムの表面状態が、フィッシュアイと呼ばれるいわゆるブツや流れむら等の発生により悪化するばかりか、成形時間が経過するに従い、高粘度化、負荷上昇が起こり押出成形が不能に到り易い。

【0017】また、コンタミした異物や押出機内で長時間滞留し高分子量化した、いわゆるゲル状物の除去、さらに導電性充填剤の分散性向上、あるいは導電性充填剤の凝集によるフィルムの外観不良等の発生を防止することを目的とし、押出成形機のシリンダー先端とTダイ等との間に、円筒状あるいはディスク状のフィルターを設置することが好ましい。フィルターの濾過径（目開き）は、通常、10～80μmである。フィルターの濾過径

（目開き）が10μmより小さいと、押出成形機内での樹脂の圧力上昇が大きくなり、モーターが過負荷となり押出成形が不能となることがある。80μmより大きいと、いわゆるゲル状物の除去、導電性充填剤の分散性向上等の効果が低減する。フィルターによる濾過処理により導電性充填剤の分散性を良好とし、また、得られるフィルムの表面に異物、ゲル状物あるいは導電性充填剤の凝集物等のフィッシュアイが突起状に現れることがなくなるので、得られるフィルムを、例えば転写ベルトとして画像形成装置に装着して使用する際に、画像が乱れることがない。

【0018】Tダイ等から吐出した後のフィルムは、冷却ロールを用いて冷却、固化してフィルム状に賦形する。冷却ロールの表面温度は、通常、200～250℃であり、好ましくは210～230℃である。ポリアリールエーテルケトンは約230℃付近で結晶化速度の最大値を示すため、この範囲外ではポリアリールエーテルケトンの結晶化速度が遅く、結晶化が不完全となり、得られたフィルムはガラス転移温度である約150℃以上において、弾性率が急激に低下し耐熱性に劣るものとなる。

【0019】本発明の方法によって製造されたポリアリールエーテルケトンフィルムは、例えば、チューブやベルト等に成形して転写ベルトとされる。チューブ状等に成形する方法としては特に制限はないが、フィルムを円筒状に丸めた後、加熱、圧着できる円筒型内にセット後、全面あるいは繋ぎ部のみを例えば350～430℃に加熱して圧着する方法、円筒型内にセットした後、繋ぎ部を超音波を利用して融着する方法等の容易な方法が適用できる。

【0020】本発明により得られるポリアリールエーテルケトンフィルムは、特定量の導電性充填剤を含み、表面抵抗率が10～13（log Ω/□）の半導電領域に存在し、その標準偏差が0.05～0.2であり、また表面の平滑性に優れている。従って、電子写真複写機、レーザープリンタ、ファクシミリ、これらの複合機器等の電子写真方式を利用した画像形成装置の帯電ロール、転写ベルト、トナー担時ロールのように10～13（log Ω/□）程度の安定した表面抵抗率を有する材料として用いるフィルム及びその製造方法として極めて有用である。

【0021】本発明により得られるポリアリールエーテルケトンフィルムは、高画質な電子写真複写機、レーザープリンタ、ファクシミリ、これらの複合機器等の電子写真方式を利用した画像形成装置における帯電ロール、転写ベルト、トナー担時ロールとして使用することができ。

【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。なお、実施例および比較例において記述したポリ

アリアルエーテルケトンフィルムの特性値の測定方法を以下に示す。

(1) 表面抵抗率 (Ω/\square)

一辺が30cmである正方形の試料について、温度23℃、相対湿度50%の条件で、表面抵抗計ハイレスタH Aプローブ(三菱化学製)を用い、測定電圧100V、測定時間10秒で15点測定し、その平均値を対数値で表示した。また、その数値から標準偏差を求めた。

(2) 表面精度 (個)

一辺が30cmである正方形の試料の全表面をルーペ(倍率:25倍)を用いて観察し、大きさが0.2mm以上の突起状のフィッシュアイの個数を測定した。

【0023】実施例1

平均粒子径0.8mmのICI社製「ピクトレックスPEEK-380G」100重量部とカーボンブラック〔コロビアンカーボン(株)製、商品名:Conductex975:平均粒子径0.021 μ m]23重量部とをヘンシェルミキサーにて混合し、二軸押出機を用いて330~350℃において混練、熔融して押出して造粒しペレットとした。得られたペレットを径50mmの単軸押出機(成形温度410℃)に供給し、押出機シリンダ先端部とTダイ前部との間に装着した濾過径(目開き)40 μ mのリーフディスクタイプのフィルターを通過させ、1100mm幅Tダイより押出し、表面温度が220℃の冷却ロール(ϕ 400mm)にて冷却、固化、賦形して、厚さ150 μ mのポリアリアルエーテルケトンフィルムを得た。使用したポリアリアルエーテルケトンの種類及び平均粒子径、導電性充填剤の種類及び*

第1表

		ポリアリアルエーテルケトン		導電性充填剤		成形温度(℃)	表面抵抗率(log Ω/\square)	標準偏差	表面精度(個)
		種類	平均粒子径(mm)	種類	添加量(重量部)				
実施例	1	PEEK	0.8	カーボンブラック	23	410	11.21	0.115	0
	2	PEK	1.8	カーボンブラック	23	410	11.35	0.119	0
	3	PEKEKK	2.2	カーボンブラック	23	410	10.95	0.122	0
	4	PEEK	1.6	チタン酸カリウム	53	410	11.25	0.098	0
	5	PEEK	1.2	カーボンブラック	7.5	410	12.23	0.173	0
比較例	1	PEEK	3.6	カーボンブラック	23	410	10.12	0.382	0
	2	PEEK	1.4	カーボンブラック	3	410	>13.0	0.254	0
	3	PEEK	2.2	カーボンブラック	80	410	<6.0	0.063	5
	4	PEEK	0.8	カーボンブラック	23	340	押出不能		
	5	PEEK	1.5	カーボンブラック	23	440	12.23	0.213	31

【0026】実施例の考察

実施例1~5で得られたフィルムは、いずれも表面抵抗率が10~13(log Ω/\square)の範囲内に存在し、且つ標準偏差が0.05~0.2を示している。そのため、これらで得られたポリアリアルエーテルケトンフィルムは電子写真複写機、レーザープリンタ、ファクシミリ、これらの複合機器等の電子写真方式を利用した画像形成装置における帯電ロール、転写ベルト、トナー担時ロールとして極めて有用である。一方、比較例1で得ら

* 添加量、フィルム製膜時の押出成形温度、得られたポリアリアルエーテルケトンフィルムの表面抵抗率及び標準偏差、表面精度を第1表〔表1〕に示す。

【0024】実施例2~5、比較例1~7

使用したポリアリアルエーテルケトンの種類及び平均粒子径、導電性充填剤の種類及び添加量、フィルム製膜時の押出成形温度を第1表〔表1〕に記載した如く変更した以外、実施例1と同様にして厚さ150 μ mのポリアリアルエーテルケトンフィルムを得た。また、実施例2で使用したPEKは、ICI社製、商品名:ピクトレックスPEK-220Pを、実施例3で使用したPEKEKKは、BASF社製、商品名:Ultrapek-A1000を、実施例4、5および比較例1~5で使用したPEEKは、実施例1で用いたものと同じものを、実施例4で使用したチタン酸カリウムウイスキーは、大塚化学(株)製、商品名:デントール、粒子径:長径10~20 μ m、短径0.4~0.7 μ mを、実施例2、3および比較例1~5で使用したカーボンブラックは実施例1で用いたものと同じものを、実施例5で使用したカーボンブラックは、ライオン油脂(株)社製、商品名:ケッチェンブラックEC、平均粒子径0.03 μ mを用いた。また、導電性充填剤の添加量は、ポリアリアルエーテルケトン100重量部に対する添加量である。各例で得られたポリアリアルエーテルケトンフィルムの表面抵抗率及び標準偏差、表面精度を第1表〔表1〕に示す。

【0025】

〔表1〕

れたフィルムは、ポリアリアルエーテルケトンの平均粒子径が大きく、表面抵抗率の標準偏差が0.382と大きな値を示しており、フィルム面内において安定した表面抵抗率を有しておらず、電子写真複写機、レーザープリンタ、ファクシミリ、これらの複合機器等の電子写真方式を利用した画像形成装置における帯電ロール、転写ベルト、トナー担時ロールとして使用した場合、画像不良が発生することが考えられるため使用は不可能である。

【0027】比較例2または比較例3で得られたフィルムは、導電性充填剤の配合量が少なすぎる、または多すぎる、という理由で表面抵抗率が半導電領域外となり、電子写真複写機やレーザープリンタ等の画像形成装置における帯電ロール、転写ベルト、トナー担時ロールとしては不十分なものとなった。比較例4では押出温度が低いため、樹脂の熔融粘度が高く押出機のモーターが過負荷状態となりスクリュウの回転が停止し、押出不能となった。比較例5では押出温度が高すぎるため、押出は可能であったが、得られたフィルムの表面にゲル状物が多数存在した。また、押出を開始して2時間経過後には押出機のモーターが過負荷状態となりスクリュウの回転が停止し、押出不能となった。得られたフィルムは表面が荒れているため画像不良が発生することが考えられるた

め、電子写真複写機やレーザープリンタ等の画像形成装置における帯電ロール、転写ベルト、トナー担時ロール等の機能部分としての使用は不可能である。

【0028】

【発明の効果】本発明の方法により、表面状態が良好で、表面抵抗率のバラツキが小さく、 $10 \sim 13$ ($\log \Omega/\square$) 程度の半導電領域の安定した表面抵抗率を有する半導電性フィルムに適したポリアリアルエーテルケトンフィルムが得られる。該フィルムは、電子写真複写機、レーザープリンタ、ファクシミリ、これらの複合機器等の電子写真方式を利用した画像形成装置における帯電ロール、転写ベルト、トナー担時ロールとして好適に使用し得る。